

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-174407

(43)Date of publication of application : 13.10.1983

(51)Int.Cl.

C08F214/26  
// (C08F214/26  
C08F214/28 )

(21)Application number : 57-037067

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 08.03.1982

(72)Inventor : NAKAGAWA SHINICHI  
ASANO KOZO  
SAKATA SHINSUKE  
ADACHI TOKIO

## (54) FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER HAVING IMPROVED EXTRUDABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymer having improved rate of extrusion molding, containing specific amount of hexafluoropropylene unit, and having particular specific melt viscosity, melt flow ratio, and ZST.

CONSTITUTION: The objective tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymer has a hexafluoropropylene-content of 5W20wt%, a specific melt viscosity of  $1W 60 \times 10^4$  poise at  $380^\circ \text{C}$ , a melt flow ratio of  $\geq 3.5$ , and a ZST value (y, sec) satisfying the formula ( $x$  is specific melt viscosity  $\times 10^{-4}$ ) at  $380^\circ \text{C}$ .

1/8  
x<sup>2</sup> + 17x + 107  
y ≧

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平2-7963

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 平成2年(1990)2月21日  
C 08 F 214/26 MKQ 7602-4 J  
// (C 08 F 214/26 7602-4 J  
214:28)

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 押出性の改良された含フッ素共重合体

審 判 昭61-10430

⑯ 特 願 昭57-37067

⑰ 公 開 昭58-174407

⑱ 出 願 昭57(1982)3月8日

⑲ 昭58(1983)10月13日

⑳ 発 明 者 中 川 深 一 奈良県生駒市鹿の台北2丁目9番4号  
㉑ 発 明 者 浅 野 興 三 大阪府茨木市北春日丘4丁目5番13号  
㉒ 発 明 者 坂 田 晋 祐 大阪府豊中市新千里南町1-1-A1-911  
㉓ 発 明 者 足 立 登 起 夫 大阪府大阪市東淀川区東淡路1-5 3-333  
㉔ 発 明 者 河 内 正 治 兵庫県西宮市上ヶ原千番町1-5  
㉕ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

㉖ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名  
審判の合議体 審判長 熊 田 和 生 審判官 高 梨 操 審判官 小 島 隆

1

2

㉗ 特許請求の範囲

1 ヘキサフルオロプロピレンの含有量が5~20重量%、温度380℃における比溶解粘度が $1 \sim 60 \times 10^4$ ポイズであり、

(1) メルトフローレシオが少くとも3.5、および

(2) ZST(y、秒)が温度380℃において、

$y \geq 1/3x^2 + 17x + 107$  (ただし、xは比溶解粘度 $\times 10^{-4}$ を意味する。)を満足する値

であることを特徴とするテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体。

2 (a) ヘキサフルオロプロピレンの含有量が5~20重量%、温度380℃における比溶解粘度が $100 \sim 1000 \times 10^4$ ポイズであるテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体10~70重量部および

(b) ヘキサフルオロプロピレンの含有量が5~20重量%、温度380℃における比溶解粘度が $0.1 \sim 60 \times 10^4$ ポイズであるテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体90~30重量部から成る特許請求の範囲第1項記載の共重合体。

発明の詳細な説明

本発明は、押出性の改良された含フッ素共重合

体に関し、更に詳しくは押出成形性、特に押出成形速度が改良されたテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体に関する。

テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(以下、FEP共重合体という)は、加熱熔融成形加工可能な、電気的、熱的、化学的、耐候性に優れたフッ素樹脂として知られており、圧縮成形、押出成形、射出成形、粉体塗装などの種々の成形方法によつて容易に成形することができる。この容易な成形加工性を利用して、FEP共重合体は被覆電線、チューブ、パイプ、フィルム、シート、モノフィラメントなどに押出成形され、また射出成形品、圧縮成形品に加工されて広範に使用されている。

一般に、熔融成形可能な樹脂を成形する際、加工速度を上げるために一定の間隙を通過する時の速度をある値以上に上げようとすると成形物の表面および/または内面(被覆基材との界面)に凹凸のはだ荒れ、いわゆるメルトフラクチャーが生じる。特にヘキサフルオロプロピレンを5~20重量%の割合で含むFEP共重合体は、臨界剪断速度(メルトフラクチャー発生の限界剪断速度)が小さいため、比較的低い押出速度ではだ荒れ現象

が発生し始め、高速押出することが不可能である。殊に、このことは間隙の小さい所から押し出したり、高速で延伸するような成形方法においては成形速度を一定以上に上げることができないという結果を招く。

この様に、FEP共重合体の臨界押出速度は極めて低いことが難点であった。従来、FEP共重合体の押出成形速度を改良するためには、熔融粘度を小さくする方法が採用されてきた。しかし、熔融粘度を小さくすると機械的強度が低下し、特に耐ストレスクラック性が悪くなる。そこで、機械的強度を維持するため、ヘキサフルオロプロピレンの割合を大きくしたFEP共重合体が考えられるが、これは製造上の理由（たとえば重合速度が低い）から、経済的に有利ではない。

一方、特公昭36-20578号では、過押出剪断速度で成形する方法が提案されているが、この方法では押出物が熔融不足の状態で押し出されるため、引張り強さ、伸びなどの機械的性質が満足されず、さらに、成形時に連続して一定の押出速度が得られないため、肉厚に変動を生じて好ましくない。

本発明者らは、高速押出においても押出物の内外表面にはだ荒れが生じないFEP共重合体を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、後に述べる特定の性質を有するFEP共重合体は押出性に優れ、電線被覆成形においては従来の共重合体に比べて50%以上もの押出速度を達成しうることを見出した。

すなわち、本発明の要旨は、ヘキサフルオロプロピレンの含有量が5~20重量%、温度380℃における比熔融粘度が $1 \sim 60 \times 10^4$ ポイズであり、

(1) メルトフローレシオが少くとも3.5、および

(2) ZST(y、秒)が温度380℃において、

$y \geq 1/3x^2 + 17x + 107$  (ただし、xは比熔融粘度 $\times 10^{-4}$ を意味する。)を満足する値であることを特徴とするFEP共重合体に存する。

本発明においてFEP共重合体のメルトフローレシオおよびZST(Zero Strength Time)を規定することによりFEP共重合体の押出成形性を改良することができる。ここで、特にZSTは、熔融時の粘度の影響を大きく受けるから、熔融粘度との関係で規定されなければならない。

メルトフローレシオおよびZSTがそれぞれ上

記下限より小さい値のときは、十分な成形性の改良は達成されない。これらの性質が成型性の改良に効果をもたらす理由については明らかではない。ところで、本発明での規定されるメルトフローレシオおよびZSTはFEP共重合体の熔融流動特性を特徴づけるものである。一方、本発明の目的とする成型性の改良は高速条件下での押出等の成型性を改良することにあつて、これは直接樹脂の熔融流動特性との関連が深いから、メルトフローレシオおよびZSTとも深く関連していることは容易に理解される。

メルトフローレシオおよびZSTが規定されている本発明のFEP共重合体は、以下の様にして製造することができる。

一般的には非常に高い熔融粘度を有するFEP共重合体および比較的低い熔融粘度を有するFEP共重合体の混合物となる様に製造すればよい。

具体的には、高熔融粘度（たとえば比熔融粘度 $100 \sim 1000 \times 10^4$ ポイズ、好ましくは $150 \sim 600 \times 10^4$ ポイズ）のFEP共重合体10~70重量部および低熔融粘度（たとえば比熔融粘度 $0.1 \sim 60 \times 10^4$ ポイズ、好ましくは $0.5 \sim 20 \times 10^4$ ポイズ）のFEP共重合体90~30重量部からなるように、重合条件を設定するか、または高熔融粘度のFEP共重合体と低熔融粘度のFEP共重合体をそれぞれ製造し、粉末もしくは粒状で混合するかあるいは熔融粒状化させることにより、本発明のFEP共重合体を得ることができる。

この様な380℃の比熔融粘度が $100 \sim 1000 \times 10^4$ というFEP共重合体は熔融粘度が高すぎるために成形用には適していないものであり、また380℃の比熔融粘度が0.1程度のFEP共重合体は分子量が低すぎるために機械的性質が劣り、一般に成形用の原料としては適さないものである。従つて、380℃の比熔融粘度が $1 \sim 60 \times 10^4$ の範囲にあるFEP共重合体が成形用原料として好ましい。

ヘキサフルオロプロピレンの含有量が5重量%より少ないと、FEP共重合体の耐クラック性が悪くなり、脆くなる。一方、ヘキサフルオロプロピレンの含有量が20重量%を越えると、FEP共重合体の融点が下がり過ぎ、高温における使用に適さなくなる。

一般に、重合反応ではモノマー濃度、重合開始

剤の性質（たとえば分解速度）および連鎖移動剤の種類と濃度などによつて分子量（換言すれば熔融粘度）を調節するにもかかわらず分子量は分散し、異なる分子量物の混合物（従つて異なる熔融粘度を有する重合体の混合物）が得られることは不可避である。また、通常の重合反応では、経済的で均質な重合体を得るためには分子量を大きく変動させるものではない。

しかし、本発明のFEP共重合体は、熔融粘度が大きく異なる成分の混合物として特徴づけられるのである。この様な共重合体を重合によつて得るには、目的とする得量に対して一定の割合で共重合体を得られるまで、たとえば連鎖移動剤の存在しないような重合系で共重合反応を行つて高熔融粘度共重合体を得るかまたは高熔融粘度共重合体を添加することにより高熔融粘度共重合体を系中に存在させ、次いで連鎖移動剤を重合系中に添加するかまたは重合開始剤の分解速度を上げる（たとえば重合開始剤の増量、加温、分解促進剤の添加などによる）ことにより低熔融粘度共重合体を得ればよい。この共重合体反応は、逆に行うこともでき、また交互に繰り返して行うこともできる。

本発明において、重合は乳化重合、懸濁重合、水性懸濁重合など種々の方法で行うことができる。重合開始剤は、重合形式に応じ、通常のFEP共重合に用いられる開始剤から有利なものを選択すればよい。好ましくは、部分的にまたは完全にフッ素化されたジアルキルパーオキサイドが用いられる。

本発明のFEP共重合体の製造にあつて、高熔融粘度共重合体は、上述の様に連鎖移動剤の不存在条件下における重合により容易に得ることができる。低熔融粘度共重合体は、重合開始剤の分解速度の上昇またはモノマー濃度の減少などにより得ることができ、また一旦生成した高熔融粘度共重合体を熱的または機械的に劣化させて得ることもできるが、重合時に連鎖移動剤を添加して得るのが最も有利である。連鎖移動剤の添加量および添加時期は、目的とする高熔融粘度共重合体および低熔融粘度共重合体それぞれ熔融粘度とそれらの割合に応じて容易に定めることができる。連鎖移動剤としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類、メタノール、

エタノールなどの低級アルカノール類、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロフルオロメタンなどのハロゲン化炭化水素類、エーテル類など各種の化合物が挙げられ、これらのうちあるものは重合分散媒をも兼ねることができる。アルカノール類は、適当な連鎖移動能を有しかつ重合速度をあまり低下させないので特に好ましい。

本発明のFEP共重合体は、上記重合方法のほか、熔融粘度の異なる2種またはそれ以上のFEP共重合体を粉末もしくは粒状化して混合するか、または混合物を熔融させて粒状化することによつても得られることは上述した通りである。この様な熔融粘度の異なる2種以上の共重合体の混合物の熔融粘度は、それぞれの共重合体の熔融粘度とそれらの混合割合から当業者の通常の方法によつて容易に求めることができる。

本発明のFEP共重合体には、共重合可能な第3単量体を約5重量%を越えない量で含む共重合体も包含される。第3単量体としては、たとえばパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロアリルエーテル、トリフルオロクロロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、エチレン、プロピレンなどが挙げられる。

また、耐熱性の優れたパーフルオロ重合体、たとえばポリテトラフルオロエチレン、およびパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロアリルエーテルなどとテトラフルオロエチレンとの共重合体などをFEP共重合体に少量（たとえばFEP共重合体に対し20重量%以下）ブレンドしたのものも包含される。

次に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

まず、共重合体の性質、物性の測定方法を説明する。

(a) 共重合体中のヘキサフルオロプロピレン（HFP）の含有量

350°Cで加熱成形した厚さ $0.05 \pm 0.01$ mmのフィルムを用いて赤外吸収スペクトルを測定し、次式で算出する：

HFP含有量（重量%）＝

$$\frac{980\text{cm}^{-1}\text{における吸光度}}{2350\text{cm}^{-1}\text{における吸光度}} \times 3.2$$

(b) 比熔融粘度

高化式フローテスター（島津製作所製）を用いて、共重合体を内径9.5mmのシリンダーに装填し、温度380℃で5分間保った後、5kgのピストン荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して押し出し、押出速度（g/分）を測定し、この値を53150で割り、その値を比溶融粘度とする。

(c) ダイスウエル

メルトインデクサー（宝製作所製）を用いて、共重合体5gを内径9.55mmのシリンダーに装填し、温度380℃で5分間保った後、5kgのピストン荷重下に内径2mm、長さ8mmのオリフィスを通して垂直に下方に押し出す。押し出し開始から1分間は押出物を取り除き、その後、長さ40mm±5mmの押出物を得る。これを10分以上室温で放置した後、等間隔で4ヶ所の外径を測定し、平均値を求める。同様の操作を3回行い、それぞれの押出物の平均外径値をさらに平均して押出物の外径とする。ダイスウエル（膨張率）は次式で算出する：

$$\text{ダイスウエル} = \frac{D_2 - D_1}{D_1} \times 100$$

〔ここで、 $D_1$ ＝オリフィスの径、 $D_2$ ＝押出物の外径である。〕

(d) メルトフローレシオ

比溶融粘度の測定で用いたフローテスターを用い、同様の操作を行う。この場合、押出速度は単位時間当りの体積で求める。圧力を7kg/cm<sup>2</sup>と20kg/cm<sup>2</sup>として、それぞれ押出速度を求め、メルトフローレシオを次式で算出する：

メルトフローレシオ＝

$$\frac{\text{圧力20kg/cm}^2\text{での押出速度}}{\text{圧力7kg/cm}^2\text{での押出速度}}$$

(e) ZST (Zero Strength Time)

ASTM D1430に記載された装置と測定方法に準じてZSTを求める。

試料は、直径120mmの金型に共重合体を充填し、温度310℃で20分間加熱した後、40kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧しながら冷却して厚さ2.0±0.2mmのシートを作成し、このシートから調製する。試料に温度280℃で0.5gの荷重を加え、切れ落ちるまでの時間（秒）を求める。

実施例 1

水5000部（重量部、以下同じ）を収容できる攪拌機付グラスライニング製重合槽に脱ミネラル、

脱気した純水1300部、重炭酸ソーダ1部を仕込んだ。内部の空気をチツ素で充分置換した後真空にし、ヘキサフルオロプロピレン1300部を仕込み、攪拌を開始して重合槽の温度を24℃に設定し、テトラフルオロエチレンを圧入することによってゲージ圧で8.4kg/cm<sup>2</sup>まで昇圧した。これにフロン-113（1，1，2-トリクロロトリフルオロエタン）に溶解したジ（ω-ヒドロデカフルオロヘプタノイル）パーオキサイド1.8部を重合開始剤として仕込んで重合を開始した。重合の進行に伴って重合槽の圧力が低下するのでこれを一定に保つようにテトラフルオロエチレンを連続的に追加した。重合開始後2時間目と4時間目に前記と同種の重合開始剤を0.9部ずつ仕込み、重合開始後6時間目に0.36部およびそれ以降5時間毎に0.36部の重合開始剤を仕込んだ。別に重合開始後9時間目にメタノールを44部添加した。重合を49時間行つた後、モノマーを回収し、引続いて共重合体を回収し、乾燥して共重合体935部を得た。熱分析による融点269℃。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重量%。比溶融粘度7.0×10<sup>4</sup>ボイズ、メルトフローレシオ4.54。ZST280秒。なお、前記(2)の式における右辺は242秒となり、この280秒は該式を満足する。

予備的な実験の結果、メタノールを添加する前の共重合体の比溶融粘度は320×10<sup>4</sup>ボイズであり、メタノールを添加した後の共重合体の比溶融粘度は2×10<sup>4</sup>ボイズであつた。この実施例において、メタノールを添加する前の共重合体と添加した後の共重合体の重量比は25：75であつた。

比較例 1

実施例1においてメタノール31部を仕込んだ後に重合を開始し、50時間重合させる以外は同様の手順を繰り返して共重合体1090部を得た。融点270℃。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重量%。比溶融粘度6.5×10<sup>4</sup>ボイズ。メルトフローレシオ3.28。ZST205秒。なお、前記(2)の式における右辺は232秒となり、この205秒は該式を満足しない。

この重合においては重合期間を通じて比溶融粘度の変化はほとんど認められなかつた。

実施例 2

実施例1において重合開始9時間後にメタノール42部を添加し、47時間重合させる以外は同様の

手順を繰り返して共重合体1137部を得た。融点270°C。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重量%。比溶融粘度 $14 \times 10^4$ ボイズ。メルトフローレシオ4.21。ZST620秒。なお、前記(2)の式における右辺は410秒となり、この620秒は該式を満足する。

予備的な実験の結果では、メタノールを添加するまでの共重合体の比溶融粘度は $350 \times 10^4$ ボイズであり、メタノールを添加した後の共重合体の比溶融粘度は $5 \times 10^4$ ボイズであつた。また、この実施例において、メタノールを添加する前に生成した共重合体と添加した後に生成した共重合体の重量比は20:80であつた。

#### 比較例 2

実施例1においてメタノール11.2部を添加した後に重合を開始し、47時間重合させる以外は同様の手順を繰り返して共重合体1408部を得た。融点270°C、ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重量%。比溶融粘度 $14 \times 10^4$ ボイズ、メルトフローレシオ3.33。ZST300秒。なお、前記(2)の式における右辺は410秒となり、この300秒は該式を満足しない。

比較例1の場合と同様に、この重合においても重合期間を通じて比溶融粘度の変化はほとんど認められなかつた。

#### 実施例 3

共重合体Aの製造：—

実施例1において重合開始9時間後にメタノール45部を添加し、51時間重合させる以外は同様の手順を繰り返して共重合体1143部を得た。融点272°C。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.3重量%。比溶融粘度 $13 \times 10^4$ ボイズ。

共重合体Bの製造：—

比較例1においてメタノール34部を添加した後に重合を開始し、51時間重合させる以外は同様の手順を繰り返して共重合体1042部を得た。融点270°C。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重量%。比溶融粘度 $4.9 \times 10^4$ ボイズ。

共重合体Aおよび共重合体Bを重量比50:50で粉末状にしてよく混合し、溶融押出機を用いて380°Cでペレット化した。混合物ペレットの比溶融粘度 $7.9 \times 10^4$ ボイズ。メルトフローレシオ3.78。ZST271秒。なお、前記(2)の式における右辺は262秒となり、この271秒は該式に満足する。

#### 比較例 3

メタノール量を35部とする以外は比較例1と同様の手順を繰り返して得た共重合体（比溶融粘度 $3.7 \times 10^4$ ボイズ）と、メタノール量を14部とする以外は比較例1と同様の手順を繰り返して得た共重合体（比溶融粘度 $52 \times 10^4$ ボイズ）とを、重量比7:3で十分混合し、溶融押出して比溶融粘度 $8.4 \times 10^4$ ボイズ、メルトフローレシオ3.79、ZST264秒のペレットを得た。なお、前記(2)の式における右辺は273秒となり、この264秒は該式を満足していない。

#### 試験例

各実施例および比較例で得たFEP共重合体について、次の条件で電線押出機により電線被覆を行ない、押出物の内外表面にはだ荒れなしに押出を行うことができる最高の押出速度を求めた。

電線被覆押出機：シリンダー径 30mm  
スクリュール/D 22  
スクリュール圧縮比 2.74  
ダイ内径×チップ外径 7×13mm

引き落し比：82:1

芯線 : 0.7mmスズメツキ単線

被覆厚 : 0.35mm

試験結果を下表に示す。

共重合体	電線被覆速度(m/分)
実施例 1	55
比較例 1	35
実施例 2	16
比較例 2	9
実施例 3	45
比較例 3	37

#### 実施例 4

実施例1において重合開始9時間後にメタノール58部を添加し、55時間重合させる以外は同様の手順を繰り返して共重合体1020部を得た。融点270°C。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重量%。比溶融粘度 $3.0 \times 10^4$ ボイズ。メルトフローレシオ4.23。ZST195秒。なお、前記(2)の式における右辺は161秒となり、この195秒は該式を満足する。

#### 比較例 4

11

実施例 1 においてメタノール40部を添加した後に重合を開始し、51時間重合させる以外は同様の手順を繰り返して共重合体1085部を得た。融点270℃。ヘキサフルオロプロピレン含有量12.5重

12

量%。比溶融粘度 $3.0 \times 10^4$ ポイズ。メルトフローレシオ3.25。ZST138秒。なお、前記(2)の式における右辺は138秒となり、この138秒は該式を満足しない。